

⑫ 公開特許公報(A)

平3-132061

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月5日

H 01 L 23/50

A

9054-5F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 集積回路の多量製造方法

⑰ 特 願 平1-270608

⑱ 出 願 平1(1989)10月18日

⑲ 発 明 者	風 見	明	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	山 岸	正 和	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	石 原	純 夫	群馬県山田郡大間々町大間々414-1	東京アイシー株式会社内
⑲ 発 明 者	高 橋	清	群馬県山田郡大間々町大間々414-1	東京アイシー株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社		大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣		外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

集積回路の多量製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リボン状の絶縁基板にその長さ方向に異種サイズの導電パターンに対応した間隔でインデックス孔を形成する工程と、

前記絶縁基板の余白部に前記導電パターンに対応する基板工程用認識記号を形成する工程と、

前記インデックス孔により割り出された前記絶縁基板の幅方向の一の区画にはその区画に対応する前記基板工程用認識記号に従う一の種類の複数の同一サイズの導電パターンを形成し、長さ方向の他の区画にはその区画に対応する前記基板工程用認識記号に従う他の種類の同一サイズの導電パターンを形成する工程と、

前記絶縁基板より同一区画の同一の導電パターンを含む個別集積回路基板を連結して分離し、同一の導電パターンを有する連結した個別集積回路基板毎に選別する工程と、

前記同一の導電パターンを有する連結した個別集積回路基板毎に専用の組立ラインで前記導電パターン上の所望位置に半導体素子を固着し且つボンディング細線による各導電パターンとの接続を行う工程とを具備することを特徴とする集積回路の多量製造方法。

(2) 前記インデックス孔で割り出される前記絶縁基板の幅方向の一の区画に幅方向にスクリーン印刷をしてその区画に対応する前記基板形成用認識記号に従う一の種類の複数の同一サイズの導電パターンのレジスト層を形成し、その後前記インデックス孔で割り出される幅の方向の他の区画に幅方向にスクリーン印刷をしてその区画に対応する前記基板工程用認識記号に従う他の種類の複数の同一サイズの導電パターンのレジスト層を形成する工程を特徴とする請求項1記載の集積回路の多量製造方法。

(3) リボン状の絶縁基板にその長さ方向に異種の導電パターンに対応した間隔でインデックス孔を形成する工程と、

前記絶縁基板の余白部に前記導電パターンに対応する基板工程用認識記号を形成する工程と、

前記インデックス孔により割り出された前記絶縁基板の幅方向の一の区画にはその区画に対応する前記基板工程用認識記号に従う一の種類の複数の同一サイズの導電パターンおよび個別の機種標識記号を形成し、長さ方向の他の区画にはその区画に対応する前記基板工程用認識記号に従う他の種類の同一サイズの導電パターンおよび個別の機種標識記号を形成する工程と、

前記絶縁基板より同一区画の同一の導電パターンを含む個別集積回路基板を連結して分離し、同一の導電パターンを有する連結した個別集積回路基板毎に選別する工程と、

前記同一の導電パターンを有する連結した個別集積回路基板毎に専用の組立ラインで前記導電パターンの所望位置に半導体素子を固着し且つボンディング細線による各導電パターンとの接続を行う工程とを具備することを特徴とする集積回路の多量製造方法。

4 1 4 号公報に提案し、以下にその製造方法を第3図乃至第6図を参照して説明する。

まず第3図に示す如く、長板状の金属基板(1)を準備し、基板(1)の長手方向に一定間隔でインデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)を形成する。金属基板(1)としては1mm厚のアルミニウムを用い、例えば70mm×1000mmの長板サイズとする。インデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)はいずれかが形成され、完成される集積回路が大きいものには第3図Bの如くスリット孔(3)を用い、逆に小さいものは第3図Aの如くインデックス孔(2)を用いる。このインデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)はプレスで打抜かれ、後工程の機械的手段による位置の割り出しとして用いられる。従って完成される混成集積回路の大きさに従ってインデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)の間隔が選ばれる。更に詳述すると第3図Aは基板(1)の幅方向の両端にインデックス孔(2)を設け、インデックス孔(2)で割り出される区画(4)に2個の集積回路を備えている。第3図Bは

(4) 前記機種標識記号としてバーコードを用いることを特徴とする請求項3記載の集積回路の多量製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は集積回路の多量製造方法、特に多品種の集積回路を同時に多量に製造できる集積回路の多量製造方法に関する。

(ロ) 従来の技術

従来の半導体素子の多量製造方法としては特公昭45-1137号公報の如きバンチングメタルフレーム方法および特公昭47-3206号公報のフィルムキャリア方法が知られている。しかしながらこれらの方法が適用されるのは電力消費の小さいモノリシック集積回路に限られ、また各リード片は自己支持されなくてはならないのである程度以上に細くできずピン数の多い大規模集積回路には適していないのである。

上述した従来の欠点を大幅に改善した集積回路の多量製造方法を本願出願人は特公昭63-29

基板(1)の幅方向に長いスリット孔(3)で各区画(4)を区切り、区画(4)に1個の集積回路を形成するものである。これから明らかな様に基板(1)の幅を標準化することによって同一サイズの基板(1)で様々の大きさの集積回路を形成できる。

次に第4図に示す如くインデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)で割り出される基板(1)上の多数の区画(4)…(4)に導電パターン(5)を形成する。区画(4)内には一つあるいは複数の導電パターン(5)が形成でき、また異種の導電パターン(5)を同一区画(4)内あるいは異なる区画(4)に形成できる。

前述した基板(1)は周知の陽極酸化によってその表面に酸化アルミニウム被膜(図示せず)が形成され、更に基板(1)の一主面に第6図に示す如く導電パターン(5)が形成される。先ず第6図Aの如く導電金属箔(6)例えば銅箔が粘着される。金属箔(6)表面はスクリーン印刷によって所望の導電パターン(5)を露出してレジスト(7)でマスクされ、貴金属(金、銀、白金)メッキ層(8)が第

6図Bの如く金属箔(6)表面にメッキされる。然る後レジストを除去して貴金属メッキ層(8)をマスクとして金属箔(6)のエッチングを行い第6図Cの如く所望の導電パターン(5)…(5)が形成される。スクリーン印刷による導電パターン(5)…(5)の細さは0.5mmが限界であるので、極細配線が必要とするときは周知の写真蝕刻技術に依り約2μmまでの極細導電パターン(5)…(5)が可能となる。極細導電パターン(5)は従来のパンチングメタルフレームやフィルムキャリアでは出来なかったがこの方法では可能となり、ピン数の多い大規模集積回路の組立や高周波回路に利用できる。

尚本工程で多層配線が必要なときは形成された導電パターン(5)上に更にポリイミドなどの絶縁層を形成しその上にスクリーン印刷で導電塗料を印刷して焼成することで実現できる。

また本工程で抵抗等の回路素子を組込むときは周知のスクリーン印刷技術によって抵抗塗料を金属基板(1)に印刷して焼成して形成する。

続いて第5図に示す如く、導電パターン(5)の

要とする回路素子にはシリコンレジン塗布して素子およびボンディング細線を保護する。また斯る素子はトランスファモールドにより部分的にモールドができる。

斯上の工程の後金属基板(1)に連結された状態で完成された多数の集積回路はプレスによって金属基板(1)から個別集積回路として分離される。このプレスはインデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)に従って機械的に位置を割り出して行なえるので極めて効率が良い。このプレスでは雄型金型の周端部のみを基板(1)に当接させて行うので基板(1)上の素子は影響を受けない。

個別集積回路には外部リードが半田付けされた後樹脂ケースで封止するかエポキシ樹脂のディッピングによってシールを行って完成される。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

斯上した改善された従来の集積回路の多量製造方法では、一つの長板状の金属基板(1)には同一の導電パターン(5)を一の区画(4)に一つあるいは複数個形成しており、一つの金属基板(1)から一

所望のパッド(51)上に半導体集積回路等の半導体素子(9)を導電ペーストを用いて固着し、パッド(51)に隣接する導電パターン(5)と対応する半導体素子(9)の電極とを金あるいはアルミニウム細線でボンディングして接続する。

然る後インデックス孔(2)あるいはスリット孔(3)を用いて機械的にコマ送りを行いながら測定される導電パターン(5)に通電して半導体素子(9)および他の回路素子を含む回路機能検査を行う。斯る検査で抵抗等が組込まれている場合はファンクショナルトリミングをして回路機能の調整を行い、更に半導体素子(9)が所定の回路機能を出さないときは半導体素子(9)を除去して再生を行い歩留の大幅向上をはかる。また必要ならばボンディング細線の接着強度の測定も行なえる。

即ち本工程では封止前に回路機能検査を連結された状態で行なえるので極めて効率よく測定やトリミングが行なえ且つ不良品の再生もできるので大幅な歩留向上を達成される。

更に斯る検査後半導体素子(9)および保護を必

種類の集積回路しか多量製造できない問題点を有している。

また一の区画(4)あるいは異なる区画(4)に異なる導電パターン(5)を形成してもその組み合わせは固定されており、個別集積回路に分離されるまでは一体化して製造工程を流されるので夫々の組立工程を必ず通る必要があり、極めて製造効率が悪い問題点があった。

更に定められた品種の多量生産には適していたが、多品種少量生産には不適である問題点もあった。

(ニ) 課題を解決するための手段

本発明は斯上した諸々の問題点に鑑みてなされ、リボン状の絶縁基板にインデックス孔により割り出される区画にその余白部に設けた基板工程用認識記号に対応する複数の異なる導電パターンを形成し、各集積回路に共通する基板形成工程を終了した後連結した個別集積回路に分離し、個別集積回路を同一の導電パターンを有する機種毎に選別し、各機種毎に専用の組立工程を行うことに

より、従来の問題点を改良した集積回路の多量製造方法を実現するものである。

(*) 作 用

本発明に依れば、リボン状の絶縁基板にインデックス孔で割り出される幅方向の区画に基板工程用認識記号に対応した同一の複数の導電パターンを形成し、各導電パターンに夫々同一機種毎に個別の標識記号を付し、基板形成工程終了後に絶縁基板より個別集積回路基板を連結して分離し、この連結した個別集積回路基板を標識記号に従って同一機種毎に選別して、個別機種毎に専用の組立工程を行う。この結果、各機種に共通する基板形成工程を同時に多量に処理でき、各機種毎に異なる組立工程を個別の専用組立ラインで行うので極めて効率の良い多機種少量生産を行なえる特徴を有する。

(ハ) 実 施 例

以下に第1図および第2図を参照して本発明の種々の実施例を説明する。

まず第1図Aに示す如く、リボン(長板)状の

最初のインデックス孔(12)で決まる区画(14)には基板工程用認識記号(21)に対応した同一機種A、A、Aが3列ほど基板(11)の幅方向に配列されている。次の異なる間隔のインデックス孔(12)で決まる区画(14)には他の基板工程用認識記号(21)に対応した異種の同一機種B、B、Bが3列ほど同様に配列されている。更に次の異なる間隔のインデックス孔(12)で決まる区画(14)には他の基板工程用認識記号(21)に対応した更に異種の同一機種C、C、Cが3列ほど同様に配列されている。続いて次の区画にはAが、その次の区画にはCが同様に配列される。従ってこの配列パターンを本実施例ではA-B-C-A-Cと決めているが、A-A-B-B-Cでも、A-A-A-B-Cでも任意に決められ、最終的にA、B、Cの機種の必要個数に応じて決定できる。

また同一区画(14)内の個別集積回路基板(13)はその中央付近で隣接する基板(13)と連結細条(20)で連結され、組立工程においても複数の個別集積回路基板(13)も一体として流す。

絶縁基板(11)を用意し、基板(11)の長手方向に所望の間隔で両端にインデックス孔(12)を形成する。絶縁基板(11)としては0.5~1mm厚の金属、例えばアルミニウムを用い、具体的には1,000mm×100,000mmのリボンサイズとする。この絶縁基板(11)は給送用の大口径、例えば直径10mのローラーに巻き取られており、このローラーから順次送り出される。絶縁基板(11)にはその両端にプレス機で所定の間隔、具体的には形成される導電パターンのサイズに対応した間隔でインデックス孔(12)が打ち抜いて形成され、後工程の機械的手段による位置の割り出しおよび基板の送り用として用いられる。

またインデックス孔(12)を設けた絶縁基板(11)の端部には、予じめ基板工程用認識記号(21)を形成する。基板工程用認識記号(21)はバーコードを用い、区画(14)に形成する導電パターン(15)と対応させている。

更に具体的に説明すると、第1図Aに点線で示す領域が個別集積回路基板(13)であり、右側より

なお第1図Aでは3列のパターンのみしか示していないが、列は任意に設定できることは明白であり、区画(14)により列の数を変更もできる。

次に第1図Bに示す如く、インデックス孔(12)で割り出される基板(11)の多数の区画(14)…(14)に基板工程用認識記号(21)を認識して対応する導電パターン(15)を形成する。導電パターン(15)の形成は従来と同様に第6図に示す方法で達成される。即ち、アルミニウムの基板(11)は周知の陽極酸化によってその表面に酸化アルミニウム被膜(図示せず)が形成され、更に基板(11)の一主面に第1図Bに示す如く導電パターン(15)が形成される。先ず第6図Aの如く導電金属箔(6)例えば銅箔が粘着される。金属箔(6)表面はスクリーン印刷によって所望の導電パターン(15)を露出してレジスト(7)でマスクされ、貴金属(金、銀、白金)メッキ層(8)が第6図Bの如く金属箔(6)表面にメッキされる。然る後レジストを除去して貴金属メッキ層(8)をマスクとして金属箔(6)のエッチングを行い第6図Cの如く所望の導電パターン(1

5) … (15) が形成される。スクリーン印刷による導電パターン (15) … (15) の細さは 0.5 mm が限界であるので、極細配線を必要とするときは周知の写真蝕刻技術に依り約 2 μm までの極細導電パターン (15) … (15) が可能となる。

本工程で大切な点は、レジスト (7) のスクリーン印刷である。レジスト (7) のスクリーン印刷はインデックス孔 (12) で割り出された一つの区画 (14) に対して行なわれ、印刷方向は絶縁基板 (11) の幅方向となる。従って、予じめ導電パターン (15) の配列に対応した、例えば A-A-A, B-B-B, C-C-C 等のシルクマスクを用意し、基板工程用認識記号 (21) を検出して対応するシルクマスクでレジスト (7) をスクリーン印刷する。

更に本工程では、スクリーン印刷時に各導電パターン (15) に対応した個別の識別記号 (16) を印刷する。即ち、第 1 図 B では余白部にバーコードを印刷し、銅箔のパターンで識別記号 (16) を入れる。なお識別記号 (16) の他の形成方法を第 2 図に示す。第 2 図では余白部に形状の異なる、例えば

(13) 上の素子は何ら影響を受けない。同一区画 (14) 内の基板 (13) は連結細条 (20) で連結され、後の組立工程をこの状態で流される。

次に第 1 図 E に示す如く、連結した個別集積回路基板 (13) を標識記号 (16) に従って同一の導電パターン (15) を有する同一機種、例えば A, B, C 毎に選別し、その後各機種毎に専用の組立工程を流す。

本工程の特徴は基板 (11) より分離された種々の機種の連結された個別集積回路基板 (13) … (13) を標識記号 (16) を検出して夫々の機種に分類している。この結果、基板 (11) 上にランダムに形成された種々の機種の個別集積回路基板 (13) … (13) を個々の機種に選別され、その後個別の組立工程へと移行して行く。

組立工程では各機種毎に載置する半導体素子 (19)、チップコンデンサ、チップ抵抗が異なるので、各機種毎の組立を行う方がはるかに効率が良くなる。組立工程は半導体素子 (19) やチップ部品を導電パターン (15) 上に載置するダイボンディン

グ工程と、半導体素子 (19) の電極と対応する導電パターン (15) とを金あるいはアルミニウムのボンディングワイヤで接続するワイヤボンディング工程と、回路機能検査や特性の調整を行うファンクショナルトリミング等を行う検査工程より構成されている。ダイボンディング工程では、導電パターン (15) の所望位置に半導体集積回路等の半導体素子 (19) を導電ペーストを用いて固着し、チップ部品 (図示せず) は半田付けする。次にワイヤボンディング工程では、自動デジタルボンダー装置により半導体素子 (19) の電極と導電パターン (15) とをパターン認識しながら超音波ボンディングあるいはネールヘッドボンディングによりボンディングワイヤで自動的に接続する。検査工程では、導電パターン (15) に通電して半導体素子 (19) および他の回路素子を含む回路機能検査を行う。斯る検査で抵抗等が組込まれている場合はファンクショナルトリミングをして回路機能の調整を行い、更に半導体素子 (19) が所定の回路機能を出さないときは半導体素子 (19) を除去して再生を行い

円、四角、三角等のパンチング孔 (17) を形成している。

なお第 1 図 B で点線で示す各領域には夫々導電パターンが形成されているが、図面上は省略されている。

次に第 1 図 C に示す如く、抵抗素子 (18) の形成をする。抵抗素子 (18) は同様に区画 (14) 毎に所定のシルクマスクを用いて抵抗ペーストをスクリーン印刷して焼成して形成する。

上述した第 1 図 A から第 1 図 C が基板形成工程であり、いかなる機種の集積回路も不可避の工程である。本発明では多品種を同一のリボン状の基板 (11) 上に形成して同時に多量製造する点に特徴がある。

次に第 1 図 D に示す如く、基板 (11) より個別集積回路基板 (13) … (13) をプレスによって連結した状態で分離する。このプレスはインデックス孔 (12) により機械的に位置の割り出しを行い、雄型金型で基板 (13) … (13) の周端のみを当接させて基板 (13) の反りを利用して打抜く。従って基板 (13) …

歩留の大幅向上をはかる。また必要ならばボンディング細線の接着強度の測定も行なえる。即ち本工程では封止前に回路機能検査を連結された状態で行なえるので極めて効率よく測定やトリミングが行なえ且つ不良品の再生もできるので大幅な歩留向上を達成される。更に斯る検査後半導体素子(19)および保護を必要とする回路素子にはシリコンレジンを塗布して素子およびボンディング細線を保護する。また斯る素子はトランスファモールドにより部分的にモールドができる。

上述した組立工程では個別集積回路基板(13)は常に連結された状態で流れているので、工程での取り扱いが容易であり、選別するときの回数も減らせる。

更に検査工程を終了した個別集積回路は連結細条(20)で切断して個別集積回路基板(13)…(13)に分離した後、外部リードが半田付けされ、樹脂ケースで封止するかエポキシ樹脂のディッピングによってシールを行って完成する。

(ト) 発明の効果

すので、その機種に専用の半導体素子(19)やチップ部品を導電パターン(15)に載置するだけで良く、最短の組立工程時間で組立できる利点を有する。

更に組立工程で連結した状態で個別集積回路基板(13)を流すので、取り扱いがグループとなり単一のものに比べて極めて効率的である。

4. 図面の簡単な説明

第1図A乃至第1図Eは本発明の集積回路の多量製造方法を説明する上面図、第2図は本発明の他の実施例を説明する上面図、第3図乃至第6図は従来の集積回路の多量製造方法を説明する上面図および断面図である。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓朗 外2名

本発明に依れば、すべての機種に共通する基板形成工程を一つのリボン状の基板(11)で同時に行い、組立工程は各機種毎に専用で行っているの、多品種少量生産においても多量製造の利点を得ることができる。

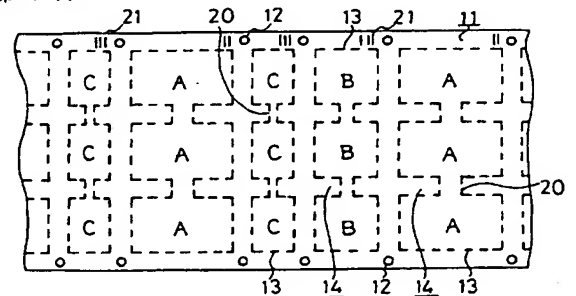
更に基板(11)上にはその余白部に基板工程用認識記号(21)を設け、この基板工程用認識記号(21)を検出して導電パターン(15)のスクリーン印刷を行うので、異種の導電パターン(15)のスクリーン印刷を自動的に行なえる利点を有する。

次に基板(11)上には任意の機種の配列ができるので、各機種の生産数量に対応して個別集積回路(13)の配列を選択でき、極めてフレキシブルな生産を実現できる利点を有する。

更に基板(11)上の個別集積回路(13)には固有の認識記号(16)を導電パターン(15)のスクリーン印刷時に形成しているので、基板形成工程終了後に基板(11)から分離しても各機種毎の選別が極めて容易に行なえる利点を有する。

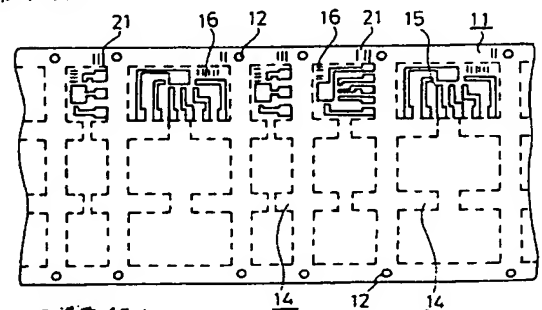
更に組立工程は各機種専用の組立てラインを流

第1図A



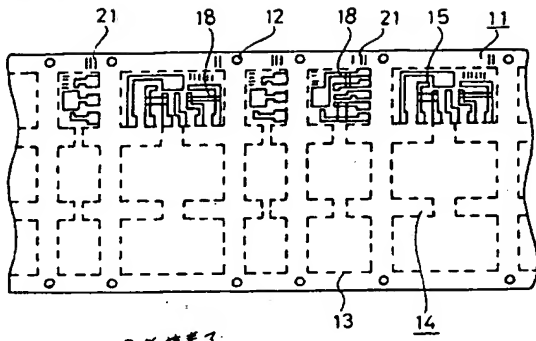
- 11 絶縁基板
- 12 インデックス孔
- 13 個別集積回路基板
- 14 区画
- 20 連結細条
- 21 基板工程用認識記号

第1図B



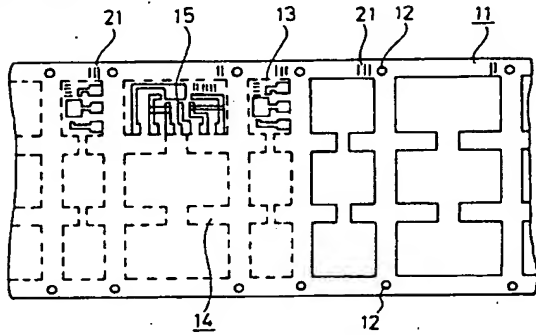
- 15 導電パターン
- 16 認識記号

第 1 図 C

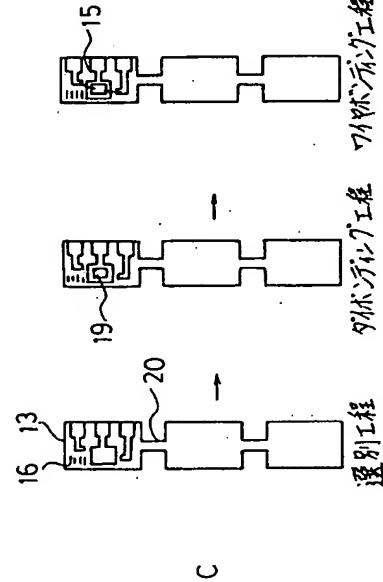
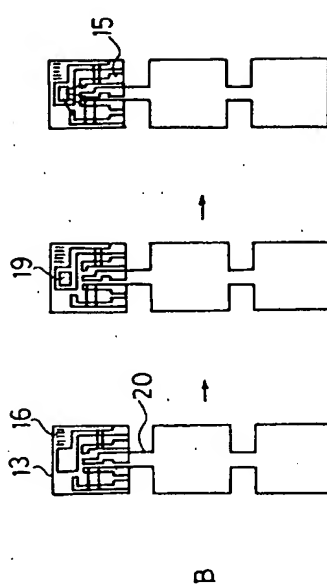
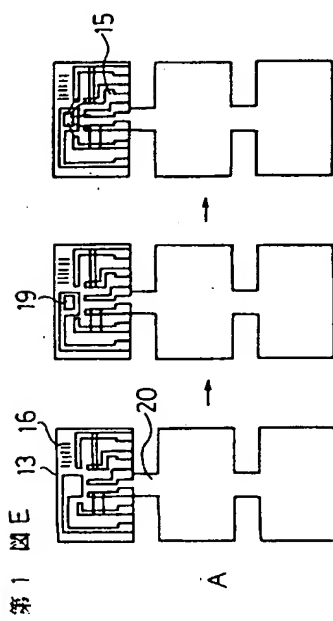
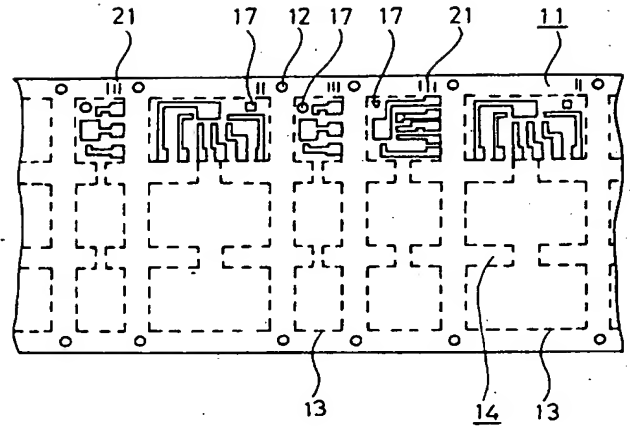


18 抵抗素子

第 1 図 D



第 2 図



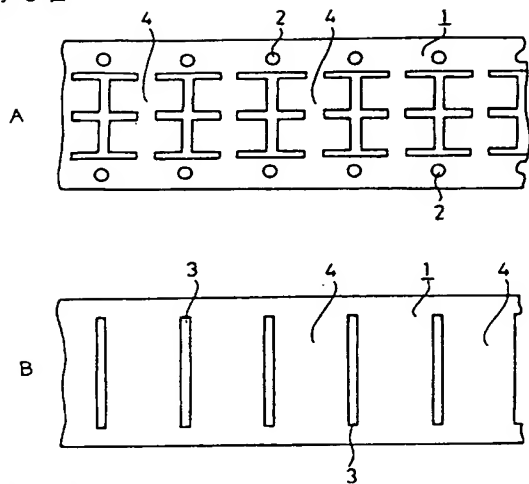
ゲート形成工程

ゲート形成工程

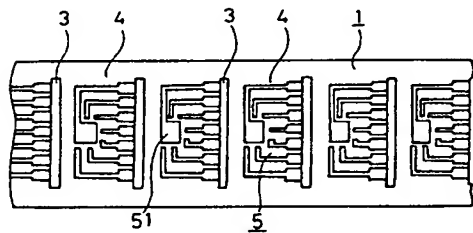
選別工程

19 半導体素子

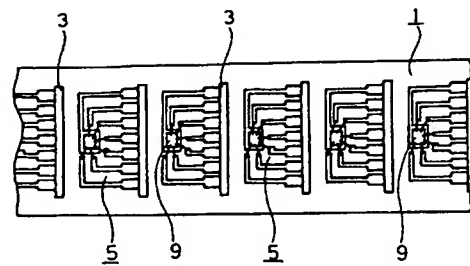
第 3 図



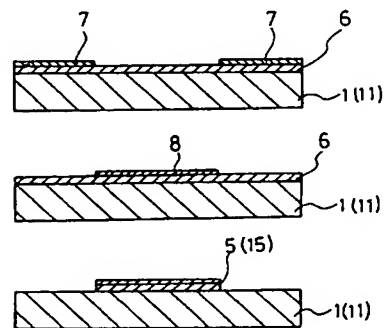
第 4 図



第 5 図



第 6 図



7

TRANSLATION FROM JAPANESE

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) Patent Gazette (B2)

(11) Japanese Patent (Tokkyo) No. 3132061

(P3132061)

(45) Publication Date: February 5, 1998

(24) Registration Date: November 24, 2000

Class. Internal Office

(51) Int. Cl.⁷ Symbols Registr. Nos. F I

C 07 D 295/02

B 01 J 29/06

37/10

C 07 B 43/00

C 07 D 487/18

//C 07 B 61/00 300

C 07 D 295/02

B 01 J 29/06 X

37/10

C.07 B 43/00

C 07 D 487/18

C 07 B 61/00 300

A

Number of Claims: 1 (Total of 6 pages [in original])

(21) Application No.: 3-187080

(22) Filing Date: July 2, 1991

(65) Unexamined Patent Application No.: 5-17460

(43) Disclosure Date: January 26, 1993

Date Examination Requested: June 22, 1998

(73) Assignee: 000003300 (Tosoh Corp.)

(72) Inventor: Tsukasa Ogawa

(72) Inventor: Norimasa Mizui

(72) Inventor: Shinobu Tate

(72) Inventor: Sadakatsu Kumoi Examiner: Keiko Kurimoto

(56) Cited References:

Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 62-228079 (JP, A)

Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 63-122654 (JP, A)

(54) [Title of the Invention] **Production of Triethylenediamines and Piperazines**

(57) [Claims]

[Claim 1] Production of triethylenediamines and piperazines, characterized in that an amine compound selected from the group consisting of monoethanolamine, diethanolamine, N-(2-aminoethyl)ethanolamine, N-(2-hydroxyethyl)piperazine, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)piperazine, N-(2-aminoethyl)piperazine, N,N'-bis(2-aminoethyl)piperazine, piperazine, ethylenediamine, diethylenetriamine, and triethylenetetramine is brought into contact and reacted with a catalyst comprising a crystalline aluminosilicate having a silica to alumina molar ratio of 12 or more, which has been sintered at a temperature of between 500 and 950°C in a hydrogen [sic] atmosphere.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to a catalyst modification technique for producing high yields of triethylenediamines and piperazines.

[0002]

[Prior Art]

Zeolites are well known as catalysts capable of producing triethylenediamines through the cyclization of amine compounds. Examples of processes include the use of an A type zeolite catalyst with N-(2-

aminoethyl)piperazine as starting material (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 50-58096); the use of a high silica zeolite catalyst having a silica to alumina molar ratio of at least 20 or more, with N-(2-aminoethyl)piperazine and N-(2-hydroxyethyl)piperazine starting materials (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 60-260574); the use of a crystalline aluminosilicate catalyst having a silica to alumina molar ratio of 12 or more, with ethyleneamine starting materials such as ethylenediamine or monoethanolamine (Japanese Unexamined Patent Applications (Kokai) 62-228079 and 63-122654); and the use of a pentasyl type zeolite catalyst with piperazine, ethylenediamine, diethylenetriamine, and 2-aminoethanol starting materials (Japanese Unexamined Patent Applications (Kokai) 1-132587 and 1-143864).

[0003]

The zeolites described in the aforementioned literature are usually sintered at a temperature of no more than 600°C in air before being used as the catalyst. High conversion reactions of amine compound starting materials with such catalyst systems often encounter problems such as the poor selectivity for triethylenediamine and piperazine due to undesirable side reactions such as condensation and decomposition. In Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 50-58096, the selectivity for triethylenediamine is 55% at an N-(2-aminoethyl)piperazine conversion of 80%, and decreases to 45% at a conversion of 84%. That is, greater starting material conversion rates tend to result in lower selectivity for the target product. In Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 60-260574, an N-(2-hydroxyethyl)piperazine conversion of 21% results in a selectivity for triethylenediamine of 75% and a selectivity of 17% for piperazine, while a conversion of 72% results in a triethylenediamine selectivity of 70% and a selectivity of 16% for piperazine. Although this is not a significant decrease, the extremely high reaction temperature results in a considerable loss of catalyst activity. Starting materials such as N-(2-aminoethyl)piperazine result in a low triethylenediamine selectivity of no more than 50%. In Japanese

Unexamined Patent Application (Kokai) 63-122654, a monoethanolamine conversion of 86% results in a triethylenediamine selectivity of 79%, while a conversion of 100% results in a selectivity of 53%. In Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 1-143864, a diethylenetriamine conversion of 77% results in a triethylenediamine selectivity of 35% and a piperazine selectivity of 32%, while a conversion of 99% results in a triethylenediamine selectivity of 37% but a lower piperazine selectivity of 24%.

[0004]

[Problems Which the Invention Is Intended to Solve]

As noted above, the catalyst used in the production of triethylenediamine is usually a crystalline aluminosilicate which has been sintered at a temperature of no more than 600°C in air. When catalysts treated under such conditions are used as catalysts in the production of triethylenediamine or piperazine, the following problems occur. 1) Higher starting material conversions tend to result in lower selectivity for triethylenediamine and piperazine. The absolute value of the selectivity for the target triethylenediamine is lower in systems where increased starting material conversion rates do not result in a lower selectivity for piperazine. 2) In processes where the starting material conversion is at least 90%, and the starting material is not recycled, the catalyst systems described above do not afford satisfactory selectivity for triethylenediamine and piperazine. There is thus a need for a catalyst allowing triethylenediamine and piperazine to be produced with high selectivity despite high activity and high conversion rates.

[0005]

[Means for Solving the Abovementioned Problems]

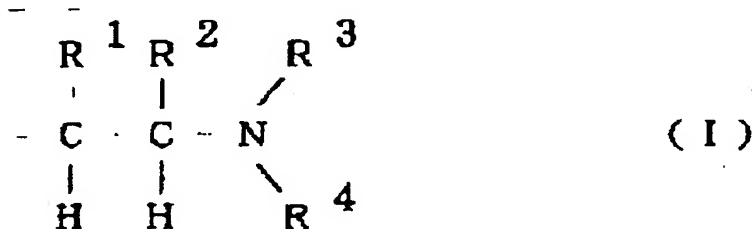
As a result of extensive research on methods for producing triethylenediamine and piperazine, the inventors perfected the present invention upon the novel finding that crystalline aluminosilicates sintered at a temperature of between 500 and 950°C in steam could be used as a catalyst

in such reactions to produce triethylenediamine and piperazine with high selectivity despite high activity and high conversion rates.

[0006]

In short, the present invention is intended to provide a process for the production of triethylenediamines and piperazines, wherein the catalyst comprises a crystalline aluminosilicate which has been sintered at a temperature of between 500 and 950°C in steam, and the starting material comprises an amine compound having intramolecular groups represented by General Formula (I)

[0007]



[Chemical Formula 2]

(where R¹ through R⁴ are each independently hydrogen atoms or C₁ to C₃ alkyl groups).

[0008]

The present invention is illustrated in further detail below.

[0009]

In the method of the present invention, the crystalline aluminosilicate used as the catalyst has a silica molar to alumina ratio of at least 12, and preferably between 40 and 5,000. A silica molar ratio of less than 12 relative to the alumina will result in a lower selectivity for triethylenediamines, while a

ratio greater than 5,000 is impractical because of the extremely low catalyst activity.

[0010]

The silica to alumina molar ratio in the crystalline aluminosilicate catalyst of the present invention is limited only to the extent that it should remain within the range stipulated above, although those with intracrystalline free space primarily from 10-membered rings of oxygen atoms are preferred. Specific examples of such crystalline aluminosilicates include the ZSM-5 given in US Patent 3,702,886, the SZM-8 given in US Patent 1,334,243, the ZSM-11 given in US Patent 3,709,979, the ZSM-12 given in US Patent 3,832,449, and the SZM-21 given in US Patent 4,001,346.

[0011]

In the method of the present invention, when the crystalline aluminosilicate is produced by hydrothermal synthesis, such hydrothermal synthesis may be managed in the presence or absence of an organic crystallizer.

[0012]

In the method of the present invention, the crystalline aluminosilicate is not limited to the H type. Part or all of the hydrogen ions may be exchanged with other cations such as lithium, sodium, potassium, cesium, magnesium, calcium, or lanthanum ions.

[0013]

In the method of the present invention, the crystalline aluminosilicate is used as a catalyst after being sintered in steam. Sintering in air alone will result in poor selectivity for the target triethylenediamines and piperazines, and will also result in poor selectivity for triethylenediamines and piperazines due to undesirable side-reactions such as condensation and decomposition when the starting material amine compounds are reacted at a high conversion.

[0014]

The material may be sintered in steam either in the form of a powder or molded product in the method of the present invention. In the case of fixed bed reactors, the catalyst may be packed into the reaction and then sintered in steam as a form of pretreatment. When the crystalline aluminosilicate is hydrothermally synthesized in the presence of an organic crystallizer such as an organic nitrogenous compound, it may be converted to an H type when sintered in air and then sintered in steam, or it may be immediately sintered in steam. The sintering conditions vary depending on the type of crystalline aluminosilicate, the molar ratio of the silica to alumina, the starting materials that are used, and so forth, but ordinarily the material is sintered in steam for at least 1 hour, and preferably at least 3 hours, at a temperature between 500 and 950°C, and preferably between 550 and 800°C. A sintering temperature below 500°C will result in a lower selectivity for the target triethylenediamines and piperazines. A temperature over 950°C will result in a crystalline aluminosilicate of lower crystallinity, a lower specific surface area, and lower catalyst activity. The selectivity for the target triethylenediamine and piperazine will also be lower. The steam pressure is usually 50 to 760 mmHg, and preferably 100 to 760 mmHg.

[0015]

In the method of the present invention, the catalyst configuration is not particularly limited, and may be in the form of a powder or molded product, as befits the mode of reaction. For example, powder and granulates may be used for suspended beds, while catalyst molded into tablets, beads, or rods may be used for fixed beds.

[0016]

Molded catalysts can be formed, for example, by extrusion molding, tablet molding, and granule molding. Silica, alumina, silica-alumina, clay, and the like may be added as binder during the molding process.

[0017]

The starting material compounds used in the method of the present invention should be amine compounds having groups represented by the aforementioned General Formula (I). Examples include monoethanolamine, diethanolamine, isopropanolamine, diisopropanolamine, N-(2-aminoethyl)ethanolamine, N-(2-hydroxyethyl)piperazine, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N,N'-bis(2-aminoethyl)piperazine, piperazine, ethylenediamine, diethylenetriamine, and triethylenetetramine

[0018]

The reaction may be carried out in the gas phase or liquid phase in the method of the present invention.

[0019]

The reaction may be carried out in batch, semi-batch, and continuous mode with suspended beds, and can also be carried out in fixed bed mode, but for industrial purposes, the fixed bed mode is preferred in view of operations and equipment, and for economic reasons.

[0020]

An inert gas such as nitrogen, hydrogen, ammonia, steam, or a hydrocarbon may be used as a diluent, and an inert solvent such as water or an inactive hydrocarbon can be used to dilute the starting material amine compounds in order to facilitate the reaction. Such diluents can be used in the desired amount, although they should normally be used in an amine compound/diluent molar ratio of between 0.01 and 1. A molar ratio of less than 0.01 is unfeasible for the production of triethylenediamines and piperazines. A molar ratio greater than 1 will result in a low selectivity for triethylenediamines and piperazines.

[0021]

The reaction of the amine compounds progresses when they are brought into contact with the catalyst consisting of the aforementioned crystalline aluminosilicate. The conditions such as the reaction temperature and space-time velocity vary depending on the type of crystalline aluminosilicate and the type of amine compound, and therefore cannot be stipulated absolutely, but the reaction temperature is usually 250 to 450°C, and the space-time velocity (GHSV) is usually 100 to 10,000 hr⁻¹.

[0022]

The reaction should ordinarily be carried out at atmospheric pressure in the method of the present invention, but may also be carried out at reduced or increased pressure.

[0023]

The activity of the catalyst used in the method of the present invention will diminish during the reaction, but can normally be regenerated by sintering the catalyst, allowing it to be used repeatedly with high activity.

[0024]

[Merits of the Invention]

Various amine compounds can be used as starting material in the method of the present invention to produce high yields of target triethylenediamines and piperazines in a single reaction, without the need for intermediates. Even when the reaction results in high conversion of the starting material amines, the target product can be produced with high selectivity in high yields, making it unnecessary to recycle the starting material. The catalyst activity also lasts longer, and can also be regenerated for repeated use, thereby reducing manufacturing costs. The method is thus extremely useful for industrial purposes.

[0025]

[Examples]

The present invention is illustrated in further detail in the following examples, but is not in any way limited to or by these examples.

[0026] Catalyst Preparation Example 1

Powdered ZSM-5 zeolite (860NHA by Tosoh, with a silica/alumina molar ratio of 72) was molded into tablets and then sintered for 4 hours at 550°C in steam, giving H-type ZSM-5 (1).

[0027] Catalyst Preparation Examples 2 and 3

H-type ZSM-5 (2) and (3) were prepared in the same manner as in Preparation Example 1 except that the sintering temperature was changed to 600 and 700°C, respectively.

[0028] Catalyst Preparation Example 4

Powdered ZSM-5 zeolite (860NHA by Tosoh, with a silica/alumina molar ratio of 72) was molded into tablets and then sintered for 4 hours at 550°C in air, giving H-type ZSM-5 (4).

[0029] Example 1

A fixed bed reaction pipe was packed with the H-type ZSM-5 (1) obtained in Catalyst Preparation Example 1. A mixture of N-(2-aminoethyl)piperazine and water (molar ratio of 5/95) was fed at a GHSV of 1000 hr⁻¹ while the temperature was kept at 340°C. Gas chromatography of the reaction solution revealed a starting material conversion of 90.9%, with a selectivity of 60.1% for triethylenediamine and 27.4% for piperazine.

[0030] Example 2

A reaction was brought about in the same manner as in Example 1 except that the reaction temperature was 355°C, resulting in a starting

material conversion of 98.7%, with a selectivity of 61.3% for triethylenediamine and 21.0% for piperazine.

[0031] Examples 3 through 6

Reactions were brought about in the same manner as in Example 1 except that H-type ZSM-5 (2) and (3) were used as the catalyst, and the reaction temperature was changed as shown in Table 1. The results are also given in Table 1.

[0032] Examples 7 through 9

Reactions were brought about in the same manner as in Example 1 except that triethylenetetramine, N-(2-aminoethyl)ethanolamine, and N-(2-hydroxyethyl)piperazine were used as the starting material amines, and the reaction temperature was changed as shown in Table 1. The results are also given in Table 1.

[0033] Comparative Examples 1 and 2

Reactions were brought about in the same manner as in Example 1 except that H-type ZSM-5 (4) was used as the catalyst, and the reaction temperature was changed as shown in Table 1. The results are also given in Table 1.

[0034] [sic]

[0035]

[Table 1]

Example	Catalyst	Starting material amine	Temp. (°C)	Conversion (%)	Selectivity		
					T	P	T + P
Example 3	(2)	AEP	340	89.7	58.1	29.2	87.3
Example 4	(2)	AEP	360	98.8	65.7	24.9	90.6
Example 5	(3)	AEP	360	94.6	58.1	26.3	84.4
Example 6	(3)	AEP	380	98.1	62.8	20.4	83.2
Example 7	(1)	TETA	365	100.0	54.6	18.1	72.7
Example 8	(1)	AEEA	360	100.0	71.4	5.4	76.8
Example 9	(1)	HEP	370	96.8	72.5	7.9	80.4
Comp. Ex. 1	(4)	AEP	360	87.0	52.7	26.7	79.4
Comp. Ex. 2	(4)	AEP	380	98.3	54.1	18.4	72.5

AEP: N-(2-aminoethyl)piperazine

TETA: triethylenetetramine

AEEA: N-(2-aminoethyl)ethanolamine

HEP: N-(2-hydroxyethyl)piperazine

T: triethylenediamine

P: piperazine

*In cases where AEEA was used as the starting material amine, the selectivity was determined on the assumption that 1 mol T was produced from 2 mol AEEA.

(58) Fields Searched (Int. Cl.⁷, DB)

C 07 D 295/00 – 295/32

B 01 J 29/06

B 01 J 37/10

CA (STN)

Registry (STN)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)